

19.1.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 3 0 日
Date of Application:

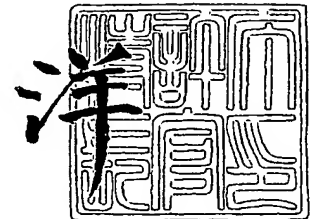
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 3 5 3 5 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 3 5 3 5 8]

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 1043662
【提出日】 平成16年 4月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B24B 29/00
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県塩尻市大字宗賀 1 番地 昭和電工株式会社 塩尻生産・技術統括部内
 【氏名】 佐藤 孝志
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県塩尻市大字宗賀 1 番地 昭和電工株式会社 塩尻生産・技術統括部内
 【氏名】 魚谷 信夫
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県塩尻市大字宗賀 1 番地 昭和電工株式会社 塩尻生産・技術統括部内
 【氏名】 伊藤 大悟
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 209382
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200971

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項1】**

凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が1.3以上である研磨組成物。

【請求項2】

エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が1.3以上である研磨組成物。

【請求項3】

エッチャントが有機酸またはその塩、無機酸またはその塩、アミノ酸から選ばれた少なくとも1種を含有する請求項2に記載の研磨組成物。

【請求項4】

有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項3に記載の研磨組成物。

【請求項5】

無機酸が硫酸、硝酸、燐酸、これらの塩である請求項3に記載の研磨組成物。

【請求項6】

アミノ酸が、グリシン、L-アラニン、 β -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、 β -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファンから選ばれる少なくとも1種を含有する請求項3に記載の研磨組成物。

【請求項7】

酸化剤が、酸素、オゾン、過酸化水素、アルキルパーオキサイド、過酸、過マンガン酸塩、過ヨウ素酸塩、過硫酸塩、ポリオキソ酸、次亜塩素酸塩から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項3～6のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項8】

界面活性剤がアニオン性、カチオン性、中性、両性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項2～7のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項9】

界面活性剤がアルキル芳香族スルホン酸またはその塩、または/および、リン酸エステルまたはその塩である請求項2～8のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項10】

研磨剤がシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、有機砥粒から選ばれる少なくとも1種

を含有する請求項 2～9 のいずれか 1 項に記載の研磨組成物。

【請求項 11】

研磨組成物が、保護膜形成剤を含有する請求項 2～10 のいずれか 1 項に記載の研磨組成物。

【請求項 12】

保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、キナルジン酸から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 11 に記載の研磨組成物。

【請求項 13】

研磨組成物が、アゾール基を 3 個以上含む化合物を含有する請求項 2～12 のいずれか 1 項に記載の研磨組成物。

【請求項 14】

アゾール基を 3 個以上含む化合物がビニル基を含むアゾール重合体である請求項 13 に記載の研磨組成物。

【請求項 15】

アゾール基を 3 個以上含む化合物が水溶性である請求項 13～14 のいずれか 1 項に記載の研磨組成物。

【請求項 16】

研磨組成物が、アルカリを含有する請求項 2～15 のいずれか 1 項に記載の研磨組成物。

【請求項 17】

アルカリがアンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 16 に記載の研磨組成物。

【請求項 18】

凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する研磨組成物。

【請求項 19】

凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 20】

エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する請求項 18 または 19 に記載の研磨組成物。

【請求項 21】

エッチャントが有機酸またはその塩、無機酸またはその塩、アミノ酸から選ばれた少なくとも 1 種を含有する請求項 20 に記載の研磨組成物。

【請求項 22】

有機酸が酢酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、蔞酸、フタル酸である請求項 21 に記載の研磨組成物。

【請求項 23】

無機酸が硫酸、硝酸、燐酸である請求項 21 に記載の研磨組成物。

【請求項 24】

アミノ酸がグリシン、アラニン、ヒスチジン、セリンである請求項 21 に記載の研磨組成物。

【請求項 25】

酸化剤が酸素、オゾン、過酸化水素、過硫酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 21～24 のいずれか 1 項に記載の研磨組成物。

【請求項 26】

界面活性剤がアニオン性、カチオン性、中性、両性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項 20～25 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 27】

界面活性剤がアルキル芳香族スルホン酸またはその塩、または／および、リン酸エステルまたはその塩である請求項 20～26 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 28】

研磨剤がシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、有機砥粒から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項 20～27 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 29】

研磨組成物が、保護膜形成剤を含有する請求項 20～28 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 30】

保護膜形成剤がベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、キナルジン酸から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項 29 に記載の研磨組成物。

【請求項 31】

研磨組成物が、アゾール基を3個以上含む化合物を含有する請求項 20～30 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 32】

アゾール基を3個以上含む化合物がビニル基を含むアゾール重合体である請求項 31 に記載の研磨組成物。

【請求項 33】

アゾール基を3個以上含む化合物が水溶性である請求項 31～32 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 34】

研磨組成物が、アルカリを含有する請求項 20～33 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 35】

アルカリがアンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項 34 に記載の研磨組成物。

【請求項 36】

pHが5～11である請求項 1～35 のいずれか1項に記載の研磨組成物

【請求項 37】

金属膜が銅または銅を含有する合金、鉄または鉄を含有する合金からなる請求項 1～36 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 38】

バリヤ金属膜がタンタル、窒化タンタルなどのタンタル系金属からなる請求項 1～37 のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【請求項 39】

凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を請求項 1～38 のいずれか1項に記載の研磨組成物で平坦化する基板の研磨方法。

【請求項 40】

凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を請求項 1～39 のいずれか1項に記載の研磨組成物で平坦化する工程を含む基板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】研磨組成物および研磨方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板を研磨する研磨組成物、研磨方法、基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

IC (Integrated circuit; 集積回路) や LSI (Large Scale Integration; 大規模集積回路) における技術の進歩により、それらの動作速度や集積規模が向上し、例えばマイクロプロセッサの高性能化やメモリチップの大容量化が急速に達成されている。これら高性能化には微細加工技術が大きく寄与をしている。この微細加工技術のひとつとして平坦化技術である、化学機械研磨法がある。多層配線工程における、層間絶縁膜、金属プラグ、配線金属の平坦化に使用されている。

【0003】

このうち配線金属は、近年、配線遅延の問題などから銅または銅合金を使用する試みがなされている。銅または銅合金を用いた配線の製造方法としては層間絶縁膜にあらかじめ溝を形成しておき、必要があれば、タンタル、窒化タンタルなどのバリア膜を薄く形成し、ダマシン法などにより銅または銅合金を堆積する。この時銅または銅合金は層間絶縁膜上部に余分に堆積しているために平坦化を行いながら余分な銅または銅合金を除去していく研磨を行うことにより配線を形成する。

【0004】

また、磁気記録媒体として注目を浴びている磁気記憶装置 (MRAM) がある。MRAM では、素子アレイのうち、特定のビットに情報を記録するために、アレイを縦横に横切るビット書き込み線とワード書き込み線とを設け、その交差領域に位置する素子のみを使用して選択書き込みを行う方法 (例えば特許文献1参照) が知られている。この中に金属配線が形成されるが、金属配線はアルミニウムまたはアルミニウム合金、銅または銅合金から成る導体層とこれを囲むようにニッケル-鉄 (パーマロイ) などの強磁性層からなる。必要があれば、タンタル、窒化タンタルなどのバリア膜を強磁性層を挟むように薄く形成する。この金属配線はダマシン法で形成されるが、余分な導体層、強磁性層およびバリア膜は、研磨を行いながら平坦化し除去される。

【0005】

このような研磨を行いながら平坦化する方法として、砥粒を含有する研磨剤で処理する方法が考えられるが、研磨剤のみで処理した場合には、銅または銅合金は一般的に柔らかいのでスクラッチと呼ばれる傷がつきやすく歩留まりが非常に低くなる。また、銅はエッチング剤により溶解することからエッチング剤を添加した研磨剤が考えられ得るが、凸部ばかりではなく凹部もエッチングし、平坦化が出来ないばかりか金属配線部が凹むディッシングという現象が発生してしまう。

【0006】

このような現象を防止する銅または銅合金から成る金属膜を研磨する研磨組成物として、過酸化水素、ベンゾトリアゾール、アミノ酢酸を含有し、必要があれば砥粒を含有している組成物が特許文献2に開示されている。ここでベンゾトリアゾールは酸化された金属膜と反応保護膜を形成し、凸部を優先的に機械研磨し平坦性が高まると共に低ディッシングに寄与していると記述されている。

【0007】

さらに、特許文献3には、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する、2-キノリンカルボン酸、を添加する研磨組成物を開示している。

【0008】

【特許文献1】特開平10-116490号公報

【特許文献2】特開平8-83780号公報

【特許文献3】特開平9-55363号公報

【非特許文献1】最新CMPプロセスと材料技術（技術情報協会）（2002）13
3頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献2に記載のベンゾトリアゾールを含む研磨組成物は平坦性やディッシングには効果があるものの、ベンゾトリアゾールの防食作用が強いため、研磨速度が著しく低下する欠点があった。また、特許文献3に記載の2-キノリンカルボン酸を用いた研磨組成物では、2-キノリンカルボン酸が著しく高価で工業的に使用することは難しかった。

【0010】

近年、銅配線の寄生容量の関係から層間絶縁膜としてLow κ 材の使用が検討されている。Low κ 材としては無機系、有機系さまざまな材料が開発されているが、次世代のLow κ 材としては、誘電率2.3未満程度のものが必要とされている。この誘電率を達成する為にはLow κ 材のポーラス化が必須と言われている。非特許文献1によれば、このような材料は機械的強度が弱く、従来用いられているようなCMP研磨圧では破壊されてしまう問題点があり、低圧での研磨が求められている。しかしながら、上記記載の従来技術では高圧研磨を想定しており、低圧での高速研磨は検討されてこなかった。

【0011】

更に、近年配線が細くなる傾向があり、ディッシングを更に抑制することが望まれている。

【0012】

本発明は、ディッシングを抑制するために金属膜の段差緩和性を向上し高速に研磨できる研磨組成物を提供すると共にこの研磨組成物を用いた金属膜の研磨方法、およびこの研磨組成物で平坦化する工程を含む基板の製造方法を提供することを目的としたものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記課題の解決について鋭意検討した結果、下記を提供する。

[1] 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度（ P_{RR} ）と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度（ B_{RR} ）の比（ P_{RR}/B_{RR} ）が1.3以上である研磨組成物。

[2] エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度（ P_{RR} ）と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度（ B_{RR} ）の比（ P_{RR}/B_{RR} ）が1.3以上である研磨組成物。

[3] エッチャントが有機酸またはその塩、無機酸またはその塩、アミノ酸から選ばれた少なくとも1種を含有する上記[2]に記載の研磨組成物。

[4] 有機酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、 n -ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、 n -ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、 n -オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸から選ばれる少なくとも1種を含有する上記[3]に記載の研磨組成物。

[5] 無機酸が硫酸、硝酸、リン酸、これらの塩である上記[3]に記載の研磨組成物。

[6] アミノ酸が、グリシン、 L -アラニン、 β -アラニン、 L -2-アミノ酪酸、 L -ノルバリン、 L -バリン、 L -ロイシン、 L -ノルロイシン、 L -イソロイシン、 L -アロイソロイシン、 L -フェニルアラニン、 L -プロリン、サルコシン、 L -オルニチン、 L -リシン、タウリン、 L -セリン、 L -トレオニン、 L -アロトレオニン、 L -ホモ

セリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 β -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファンから選ばれる少なくとも1種を含有する上記[3]に記載の研磨組成物。

[7] 酸化剤が、酸素、オゾン、過酸化水素、アルキルパーオキサイド、過酸、過マンガン酸塩、過ヨウ素酸塩、過硫酸塩、ポリオキソ酸、次亜塩素酸塩から選ばれる少なくとも1種を含有する上記[3]～[6]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[8] 界面活性剤がアニオン性、カチオン性、中性、両性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有する上記[2]～[7]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[9] 界面活性剤がアルキル芳香族スルホン酸またはその塩、または/および、リン酸エステルまたはその塩である上記[2]～[8]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[10] 研磨剤がシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、有機砥粒から選ばれる少なくとも1種を含有する上記[2]～[9]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

【0014】

[11] 研磨組成物が、保護膜形成剤を含有する上記[2]～[10]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[12] 保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、キナルジン酸から選ばれる少なくとも1種を含有する上記[11]に記載の研磨組成物。

[13] 研磨組成物が、アゾール基を3個以上含む化合物を含有する上記[2]～[12]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[14] アゾール基を3個以上含む化合物がビニル基を含むアゾール重合体である上記[13]に記載の研磨組成物。

[15] アゾール基を3個以上含む化合物が水溶性である上記[13]～[14]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[16] 研磨組成物が、アルカリを含有する上記[2]～[15]のいずれか1項に記載の研磨組成物。

[17] アルカリがアンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する上記[16]に記載の研磨組成物。

[18] 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する研磨組成物。

[19] 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する上記[1]に記載の研磨組成物。

[20] エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する上記[18]または[19]に記載の研磨組成物。

【0015】

[21] エッチャントが有機酸またはその塩、無機酸またはその塩、アミノ酸から選ばれた少なくとも1種を含有する上記[20]に記載の研磨組成物。

[22] 有機酸が酢酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、蔞酸、フタル酸である上記[21]に記載の研磨組成物。

[23] 無機酸が硫酸、硝酸、磷酸である上記[21]に記載の研磨組成物。

〔24〕アミノ酸がグリシン、アラニン、ヒスチジン、セリンである上記〔21〕に記載の研磨組成物。

〔25〕酸化剤が酸素、オゾン、過酸化水素、過硫酸塩、過ヨウ素酸塩、次亜塩素酸塩から選ばれる少なくとも1種を含有する上記〔21〕～〔24〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔26〕界面活性剤がアニオン性、カチオン性、中性、両性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を含有する上記〔20〕～〔25〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔27〕界面活性剤がアルキル芳香族スルホン酸またはその塩、または／および、リン酸エステルまたはその塩である上記〔20〕～〔26〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔28〕研磨剤がシリカ、アルミナ、セリア、チタニア、有機砥粒から選ばれる少なくとも1種を含有する上記〔20〕～〔27〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔29〕研磨組成物が、保護膜形成剤を含有する上記〔20〕～〔28〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔30〕保護膜形成剤がベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、キナルジン酸から選ばれる少なくとも1種を含有する上記〔29〕に記載の研磨組成物。

【0016】

〔31〕研磨組成物が、アゾール基を3個以上含む化合物を含有する上記〔20〕～〔30〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔32〕アゾール基を3個以上含む化合物がビニル基を含むアゾール重合体である上記〔31〕に記載の研磨組成物。

〔33〕アゾール基を3個以上含む化合物が水溶性である上記〔31〕～〔32〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔34〕研磨組成物が、アルカリを含有する上記〔20〕～〔33〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔35〕アルカリがアンモニア、アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する上記〔34〕に記載の研磨組成物。

〔36〕pHが5～11である上記〔1〕～〔35〕のいずれか1項に記載の研磨組成物

〔37〕金属膜が銅または銅を含有する合金、鉄または鉄を含有する合金からなる上記〔1〕～〔36〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔38〕バリヤ金属膜がタンタル、窒化タンタルなどのタンタル系金属からなる上記〔1〕～〔37〕のいずれか1項に記載の研磨組成物。

〔39〕凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を上記〔1〕～〔38〕のいずれか1項に記載の研磨組成物で平坦化する基板の研磨方法。

〔40〕凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を上記〔1〕～〔39〕のいずれか1項に記載の研磨組成物で平坦化する工程を含む基板の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明の第一の発明である凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度(P_{RR})と平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度(B_{RR})の比(P_{RR}/B_{RR})が1.3以上である研磨組成物を用いることにより、段差緩和性が高くなる。

【0018】

また、本発明の第二の発明である凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜または凹部を有する基板上にバリヤ金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する研磨組成物を用いることにより、段差緩和性が高くなる。本発明の第一の発明と第二の発明を組み合わせることにより、ダイ

ッシングも向上することができる。

【0019】

さらに、本発明の第一の発明の研磨組成物と第二の発明の研磨組成物を用いる研磨方法および基板の製造方法により平坦性の優れた基板を製造することが容易になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の研磨組成物は、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を段差なく平坦に研磨する組成物である。

【0021】

本発明の研磨組成物の第一の発明は、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物である。好ましくは、エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物である。本発明によれば、研磨速度比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物を創出したが、より好ましくは 1.5 以上、さらに好ましくは 2 以上、特に好ましくは 3 以上であることが可能である。

【0022】

一般的に、研磨組成物は、特開平 8-83780 号公報および特開平 9-55363 号公報などに記載のように、少なくとも酸化剤と有機酸、アミノ酸などのエッチャントとキナルジン酸、ベンゾトリアゾールなどの金属表面に化学的または物理的に吸着または保護膜を形成する化合物からなる。金属の研磨はエッチャントが存在しないと進まないことから以下のように考えるのが妥当である。金属表面に化合物が化学的または物理的に吸着または保護膜を形成し、これは研磨剤もしくは研磨パッドの機械的要素により除去される。除去された表面は、酸化剤により酸化、エッチャントによりエッチングされて除去される。段差のある金属膜が段差緩和性よく研磨されていくのは次のように考えられる。凸部は、化合物が金属表面を化学的または物理的に吸着または保護膜形成するのを阻害されることによりエッチングされる。凹部は化合物がエッチングを促進しない程度に、金属表面を化学的または物理的に吸着または保護膜を形成している。これらのことから段差の緩和が起こる。

【0023】

本発明の第一の発明は、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物である。好ましくは、エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物である。

【0024】

第一の発明によれば、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、すなわち、凹凸を有する金属膜では研磨速度が大きく、平坦なブランケット金属膜では研磨速度が小さい。すなわち、凹凸を有する金属膜を研磨する場合に、初期は凹凸が大き

いために研磨速度が大きく、研磨が進むにしたがい凹凸が無くなると共に研磨速度が小さくなる。最終的には、平坦なブランケット金属膜を研磨する速度に落ち着く。ブランケット金属膜を研磨する研磨速度が著しく小さい場合には、凹凸が無くなると共に研磨速度が小さくなり、最終的には凹凸を有する基板が平坦になり、研磨がストップしたような状況になる。

【0025】

しかし、従来の研磨組成物では比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上になることはできなかったが、本発明により可能にできることが開示される。

【0026】

本発明の第二の発明は、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する研磨組成物である。好ましくは、エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、かつ、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜が凸部を有し、凸部の角を優先的に研磨する研磨組成物である。

【0027】

第二の発明によれば、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、すなわち、凹凸を有する金属膜の凸部の角が優先的に研磨される。凹凸を有する金属膜の凸部の角は、一般的にシェアがかかりやすく研磨されやすいが、本発明では更に研磨されやすく、その為、段差緩和性がより高くなっている。本発明において、「凹凸を有する金属膜の凸部の角が優先的に研磨される」とは、後述の如く、非プレストニアンタイプの圧力依存性を示さずに段差緩和ができることをいう。

【0028】

本発明の第一の発明と第二の発明は各々独立に段差緩和が行われるが、本発明の第二の発明と第一の発明が組み合わされることにより、段差緩和性が更に向上する。すなわち、第二の発明により凹凸を有する金属膜の凸部の角が優先的に研磨され角が無くなり段差が緩和される。段差が緩和されると共に金属膜の研磨速度は第一の発明により急激に落ちブランケット金属膜の研磨速度に落ち着く。

【0029】

本発明の研磨組成は、高速研磨を安定的に行うと共に高い段差緩和機能を有するために、好ましくは、エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤が添加される。これら添加剤は本発明の第一の発明及び第二の発明の機能を発現するために好ましいが、同一添加剤が入っているからといって第一の発明または／および第二の発明の機能を発現するかは必ずしも決定できない。本発明においては第一の発明または／および第二の発明の機能発現が必要条件であり、添加量や研磨条件により本発明の必要条件を満たさない場合がある。

【0030】

本発明の第一の発明および第二の発明の研磨組成物のエッチャントとしては、有機酸またはその塩、無機酸またはその塩、アミノ酸から選ばれた少なくとも 1 種を挙げることが出来る。このような無機酸、有機酸やアミノ酸としては、硫酸、燐酸、ホスホン酸、硝酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸などのカルボン酸及びそれらの塩、グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモ

セリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 β -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシー-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシー-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファンなどのアミノ酸が挙げられる。

【0031】

これら有機酸またはその塩、無機酸またはその塩、アミノ酸の添加量としては、研磨組成物に対して0.01~10質量%である。好ましくは、0.02~5質量%であり、更に好ましくは、0.05~2質量%である。少ないと適切な研磨速度がでず、多いと金属または金属合金のエッチング速度が速く、平坦化ができずディッシングも抑制することができない。

【0032】

本発明の第一の発明および第二の発明の研磨組成物に用いられる酸化剤は、金属または金属合金を酸化し、研磨速度向上に寄与する。酸化剤としては、酸素、オゾン、過酸化水素、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、エチルベンゼンハイドロパーオキサイドなどのアルキルパーオキサイド、過酢酸、過安息香酸などの過酸、過マンガン酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、次亜塩素酸カリウムなどの次亜塩素酸塩、ポリオキソ酸などが挙げられる。これらの酸化剤のうち、取り扱いやすい過酸化水素、過硫酸塩が好ましい。

【0033】

酸化剤の添加量としては、研磨組成物に対して0.01~30質量%である。好ましくは、0.05~20質量%であり、更に好ましくは、0.1~10質量%である。少ないと研磨速度が小さく十分な添加効果が得られず、多いと無駄であるばかりか逆に研磨速度を抑制する場合もある。

【0034】

本発明の第一の発明および第二の発明の研磨組成物に用いられる界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性及び非イオン性から選ばれた少なくとも1種を使用することができる。カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミンまたはその塩、脂肪族アンモニウム塩などが挙げられる。また、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸またはその塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩などのスルホン酸化合物、高級アルコール硫酸エステル、アルキルエーテル硫酸またはその塩などの硫酸エステル化合物、アルキルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンエーテルリン酸エステルなどのリン酸エステルまたはその塩、アルキルリン酸またはその塩などのリン酸化合物などが挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのエーテル型、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテルなどのエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステルなどのエステル型が挙げられる。これら界面活性剤の内、スルホン酸化合物またはリン酸化合物界面活性剤が好ましい。更に好ましくは、炭素数が8以上のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、または、炭素数が8以上のアルキル基を有するリン酸化合物である。

【0035】

これら界面活性剤は、本発明の第一の発明および第二の発明の機能発現に対して更に重要な役割を有すると考えられる。一般的に段差緩和性が高い研磨組成物は非プレストニアンタイプの圧力依存性を示すと考えられている。すなわち、高压では研磨速度が高く、低压では研磨速度が著しく低い挙動である。しかしながら、本発明の研磨組成物は必ずしも非プレストニアンタイプの圧力依存性を示していない。低压になっても研磨速度が落ちない

い場合がある。特に、本発明の第二の発明によれば、凹凸を有する金属膜の凸部の角が優先的に研磨されるが、この機能発現に界面活性剤が重要な役割を担っていると考えられる。このように非プレストニアンタイプの圧力依存性を示さずに段差緩和ができることは、低圧でも高速研磨が可能であることを示しており、今後の凹凸を有する金属膜の研磨にとって重要である。

【0036】

これら界面活性剤の添加量は、研磨組成物に対して5質量%以下である。好ましくは1質量%以下であり、更に好ましくは0.5質量%以下である。

【0037】

本発明の第一の発明および第二の発明の研磨組成物の砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、有機砥粒が挙げられる。これら砥粒は一種を添加しても良いし、二種以上を混合して添加しても良い。添加量が多いと、段差緩和性の低下、ディッシングやスクラッチの原因になるので、添加量は研磨組成物に対して30質量%以下である。好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは、10質量%以下である。

【0038】

本発明の第一の発明および第二の発明の研磨組成物は、更に、保護膜形成剤または／およびアゾール基を3個以上含む化合物との組み合わせることにより段差緩和性がより向上する。ただし、本発明は第一の発明または／および第二の発明が必要条件であり、組み合わせ、添加濃度、研磨条件を機能が発現できるように調整する必要がある。

【0039】

本発明の第一の発明および第二の発明の研磨組成物の保護膜形成剤としては、ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸、ベンズイミダゾール、テトラゾールなどのアゾールまたはその塩が好ましい。更に好ましくは、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、テトラゾール、キナルジン酸である。保護膜形成剤の添加量は、研磨組成物に対して、5質量%以下である。好ましくは、2質量%以下であり、更に好ましくは0.5質量%以下である。

【0040】

本発明の第一の発明および第二の発明におけるアゾール基を3個以上含む化合物は、種々の方法で製造できる。アゾールにはイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾールがあるが、この中にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基などの反応性置換基を含んでいるものがある。例えば、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、2-アミノイミダゾールなどが挙げられる。この内カルボキシル基は、多価アルコール、多価アミンと反応して、それぞれエステル、アミドを生成する。この時多価アルコール、多価アミンとして3価以上の化合物を用いることによって、3個以上のアゾールを有する化合物を製造することができる。同様にヒドロキシル基、アミノ基を有するアゾールからそれらと反応する部位を有する化合物と反応することにより、3個以上のアゾール基を有する化合物を製造することもできる。

【0041】

また、ビニル基を有するアゾールを重合することによって、3個以上のアゾール基を有

する化合物を製造することもできる。ビニル基を有するアゾールとしては、1-ビニルイミダゾール、2-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-1-イル)-4-ヒドロキシフェニル]エチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0042】

これら3個以上のアゾール基を有する化合物のうち、ビニル基を有するアゾールを重合して得られた化合物が好ましい。これらは単独で重合しても構わないし、その他のビニル化合物と共重合しても構わない。

【0043】

ビニル基を有するアゾールと共重合できるビニル化合物としては、次の化合物を例示することができる。アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、スチレンなどが挙げられる。

【0044】

このようなビニル化合物の重合方法としては、水溶液、有機溶媒中でのラジカル重合が一般的である。アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル開始剤を用いて重合するが、ドデシルメルカプタン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、 α -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤で分子量を調整することもできる。

【0045】

このような重合物の分子量としては、質量平均分子量として300~5000000のものが使用することができる。好ましくは、1000~1000000であり、更に好ましくは2000~200000である。

【0046】

本発明で使用されるアゾール基を3個以上含む化合物の研磨組成物への添加量としては、0.001~1質量%である。好ましくは、0.002~0.5質量%であり、更に好ましくは、0.003~0.1質量%である。少量ではエッチング抑制、研磨速度向上の効果が少なく、多量に添加しても効果は少なく、場合によっては、添加した砥粒の凝集を促進することにもなりかねない。

【0047】

本発明の組成物は、有機溶剤組成物、有機溶剤/水混合組成物、水溶性組成物いずれでも使用することができるが、安全性、コスト、使い勝手などを考慮すると研磨組成物は水溶液であることが望ましい。その為、アゾール基を3個以上含む化合物も水溶性であることが望ましい。アゾール基を3個以上含む化合物は濃度の濃い原液を調整し、希釈して組成物を調整することが多いので、水への溶解度は、0.01質量%以上が好ましく、更に好ましくは、0.03質量%以上である。

【0048】

本発明の研磨組成物には、更に、必要に応じて本発明で用いられるアゾール基を3個以上含む化合物以外の水溶性ポリマーを添加することが出来る。水溶性ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸やそのアンモニウム塩、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリメトキシエチレン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドンが挙げられる。

【0049】

本発明の研磨組成物には性能、物性に悪影響を及ぼさない範囲で、アルカリを添加することが出来る。安定した研磨性能を維持する目的やpH調整剤、緩衝剤として使用される。このようなアルカリとしては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、アミルアミン、アリルアミン、2-エチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、フルフリルアミンなどのアルキルモノアミン、O-アミノフェノール、エタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノールなど

のヒドロキシル基を有するモノアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、*O*-フェニレンジアミン、トリメチレンジアミン、2, 2-ジアミノジ*n*-プロピルアミン、2-メチル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミン、1, 5-ジアミノ-3-ペンタノール、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール、キシレンジアミン、ビスアミノプロピルポリアルキレンエーテルなどのジアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミンなどのポリアミンが挙げられる。これらアルカリのうち、好ましくは、アンモニア、水酸化カリウムである。アルカリの添加は、研磨組成物に対して10質量%以下である。好ましくは、5質量%以下であり、更に好ましくは1質量%以下である。

【0050】

本発明で用いられる研磨組成物は、pH2～12までの間で使用することが出来る。好ましくはpH3～11であり、更に好ましくは、pH5～10である。このようにpHを調整する試薬としては、前記無機酸、前記有機酸、前記アルカリを用いることが出来る。

【0051】

本発明で用いられる研磨組成物は、0～100℃の範囲で用いることができる。一般的には使用する室温近辺が好ましいが、研磨速度を調整するなどの目的などで研磨組成物の温度を調節することも可能である。温度が低すぎると研磨速度が上がらず、0℃以下であると氷ってしまうこともある。また、温度が高いと副反応が起こったりすることも考えられる。好ましくは、10～50℃であり、更に好ましくは、15℃～40℃である。

【0052】

本発明で用いられる研磨組成物の研磨機への滴下量は、研磨機、ウエハの大きさによって決定される。8インチウエハを用いた時には、10～1000ml/分で使用することができる。好ましくは、50～500ml/分であり、更に好ましくは、100～400ml/分である。

【0053】

本発明の研磨組成物が研磨する金属としては、アルミニウム、銅、鉄、タングステン、ニッケル、ルテニウムや白金などの白金族金属またはこれら金属の合金またはタンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタンなどのバリア膜が挙げられる。好ましくは多層配線部の配線部分あるいは配線部分を覆うようになる金属膜であり、凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋めこまれる。更に好ましくは、多層配線部の配線部分になる銅または銅合金、鉄または鉄合金に使用することが出来る。

【0054】

本発明の研磨組成物を用いた研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に本発明の研磨組成物を供給しながら、被研磨金属膜を有する基板を研磨布に押し当てた状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨金属膜を研磨する方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布を貼り付けた定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨定盤の回転速度は、研磨機の構造、大きさによって全く異なるのでここで規定することは難しいが、10～500m/分で研磨が行われる。好ましくは、20～300m/分であり、更に好ましくは、30～150m/分である。研磨定盤が回転することにより基板研磨の均一性を維持するために、基板を回転する必要がある。基板は、研磨定盤とほぼ同じ回転数にするが、均一性を得るために若干、回転数を少なくしたり多くしたりすることがある。また、基板はホルダーを通して研磨布に圧力をかけて押し付けるが、この時の圧力は、0.1～100KPaで行うことができる。研磨定盤の回転速度が速いと圧力が低い傾向があったりするので、規定することは難しいが、好ましくは、0.5～80KPaであり、更に好ましくは、1～50KPaである。

【0055】

研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタンなどが使用できる。研磨布には、研磨速度を上げたり、スラリーの排出を良くしたりする目的でグループをつけているものが多い。XYグループ、Kグループなどがあるが、本発明の研磨組成物はいずれのグループも用いることができる。また、研磨布は目詰まりを防止し、安定した研磨を行うために

、ダイヤモンドなどが付いたドレッサーでドレスする一般的に知られている方法を使用することができる。

【0056】

研磨定盤の研磨布上に本発明の研磨組成物を供給する方法としては、ポンプなどで連続的に供給する。この時研磨組成物は全ての成分を含んだ1液で供給されてもよく、更には、液の安定性を考慮して酸化剤の溶液とその他の溶液を別ラインで供給することもできる。別ラインで2液以上を供給する場合には、研磨布直前に1液にして供給することも出来るし、別ラインでそのまま研磨布上に供給することも可能である。

【0057】

このような研磨方法により金属膜が平坦化された基板を製造することができる。この工程を素子上に配線を形成する方法として更に説明する。図1～3を参照すると、まず、基板1上の層間絶縁膜2に配線を形成する溝および開口部2Aを開け、絶縁膜上に薄くバリア膜3を形成する。更に、前記溝および開口部2Aを埋め込むようにメッキなどの方法により銅などの金属配線用の金属膜4を形成させる。この金属膜4を研磨し、必要があればバリア膜3および層間絶縁膜2をさらに研磨平坦化を行うことにより金属膜4が平坦化された基板1を製造することが出来る。バリア膜3が存在する場合について詳細な研磨方法を図1に示した。

【0058】

図1のAは、一段でバリア膜3まで研磨する方法である。図2のBは、バリア膜3をストッパー膜としてバルク金属膜4を研磨し、最後にバリア膜3、必要があれば同時に層間絶縁膜2を研磨する方法である。図3のCは、バルク金属膜3を二段トータル三段で研磨する方法で、一段目は高速研磨で段差緩和し、二段目で低ディッシングを可能にする。最後はBと同様バリア膜3の研磨を行う。

【0059】

本発明の研磨組成物は、一段研魔法、二段研魔法、三段研魔法いずれにも用いることができる。本発明の第一の発明は、凹凸を有する金属膜を研磨する場合、徐々に段差が無くなり、研磨レートが下がり場合によってはほとんど研磨がストップしてしまう。この為、三段研魔法のバルク金属膜の一段目に有効に用いることができる。もちろん、金属膜の研磨レートを制御したりすることにより一段でバルク金属膜をディッシングが少なく研磨することも可能である。更に、段差緩和性、金属膜研磨レートの面内均一性があえば、一段ですべての研磨を行うこともできる。

【0060】

次に、MRAMにおける配線形成方法について説明する。金属配線はアルミニウムまたはアルミニウム合金、銅または銅合金から成る導体層とこれを囲むようにニッケル-鉄（パーマロイ）などの強磁性層からなる。必要があれば、タンタル、窒化タンタルなどのバリア膜を強磁性層を挟むように薄く形成する。この金属配線はダマシン法で形成されるが、余分な導体層、強磁性層およびバリア膜は、研磨を行いながら平坦化し除去される。MRAMについても、一段研磨、二段研磨、三段研磨のいずれも用いることができる。

【0061】

ここでいう層間絶縁膜とは、酸化ケイ素膜、HSQ、MSQなどのケイ素を多量に含む無機系の層間絶縁膜やベンゾシクロブテンからなる膜のような有機系層間絶縁膜であり、また、これらに空孔を持たせた低誘電率層間絶縁膜も用いることが出来る。

【実施例】

【0062】

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

【0063】

〈ウエハ〉

ブランケット：銅膜及びタンタル膜が均一に付いたシリコンウエハ

パターン：25nmの厚さでタンタルがバリア膜として用いられ、溝深さが500nm

で1000 nmの銅膜が付いたシリコンウエハ。(セマテック 854 相当品)

【0064】

〈4×4 cmに切断したウエハの研磨〉

基板と研磨定盤との相対速度: 54 m/分

研磨パッド: ロデールニッタ社製 IC1000/SUBA400

研磨組成物供給速度: 13 ml/分

【0065】

〈8インチウエハの研磨〉

基板と研磨定盤との相対速度: 70 m/分

研磨パッド: ロデールニッタ社製 IC1000/SUBA400

研磨組成物供給速度: 200 ml/分

【0066】

〈エッチングテスト〉

2 cm×2 cmの銅板を研磨組成物に浸け、銅板の減少量から、1分間当たりのエッチング速度を計算した。

【0067】

〈研磨特性評価〉

段差の測定: 触診式の段差測定計を用いた。

ブランケット銅、タンタル膜厚測定: シート抵抗から測定した。

パターン銅膜厚測定: 評価する部位近傍のパターンのない銅膜のシート抵抗から測定した。

【0068】

研磨速度の測定: 研磨前後の電気抵抗値から銅膜、バリア膜厚を測定し、研磨時間から換算した。

【0069】

実施例 1～8、比較例 1:

酸、アミノ酸、酸化剤、界面活性剤、防食材、アゾールおよび砥粒を表1のように添加し、アルカリでpHを調整した。表1以外の添加物は水であり、添加量は質量%で示した。ウエハは4×4 cmに切断したものをを用いた。

【0070】

ここで、DBSはドデシルベンゼンスルホン酸、VPIはビニルイミダゾール/ビニルピロリドンの1:1共重合体(分子量5000)、BTAはベンゾトリアゾール、THFAはテトラヒドロフルフリルアミン、コロイダルシリカは粒子径70～80 nmのものをを用いた。

【0071】

【表1】

表 1

組成	酸	アミノ酸	酸化剤	界面活性剤	アゾール	防食材	アルカリ	砥粒	pH
組成 1	乳酸 1.5%		H ₂ O ₂ 2.0%	DBS 0.050 %		BTA 0.010%	アンモニア 0.35% THFA 0.3%	コロイダルシリカ 1.0%	8.7
組成 2	乳酸 1.5%		H ₂ O ₂ 2.0%	DBS 0.025 %		BTA 0.010%	アンモニア 0.35% THFA 0.3%	コロイダルシリカ 1.0%	8.8
組成 3	乳酸 1.0%		H ₂ O ₂ 2.0%	DBS 0.050 %		BTA 0.010%	アンモニア 0.35% THFA 0.3%	コロイダルシリカ 1.0%	9.3
組成 4	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 2.0%	DBS 0.050 %		BTA 0.010%	アンモニア 0.35% THFA 0.3%	コロイダルシリカ 1.0%	9.1
組成 5	乳酸 1.5		H ₂ O ₂ 2.0%			BTA 0.010%	アンモニア 0.35% THFA 0.3%	コロイダルシリカ 1.0%	8.9
組成6	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 0.5%	DBS 0.050 %	VPI 0.050 %	BTA 0.005%	アンモニア 0.27%	コロイダルシリカ 1.0%	9.0
組成7	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 0.5%	DBS 0.050 %	VPI 0.050 %	BTA 0.010%	アンモニア 0.27%	コロイダルシリカ 1.0%	9.0
組成8	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 0.5%	DBS 0.050 %	VPI 0.050 %	BTA 0.015%	アンモニア 0.27%	コロイダルシリカ 1.0%	9.0
組成9	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 0.5%	DBS 0.050 %	VPI 0.030 %	BTA 0.015%	アンモニア 0.27%	コロイダルシリカ 0.5%	9.0
組成10	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 0.5%	DBS 0.050 % ラウリルリン酸 0.001%	VPI 0.050 %	BTA 0.010%	アンモニア 0.27%	コロイダルシリカ 0.5%	9.0

【0072】

研磨圧、結果を表2に示す。段差緩和性評価はパターンウエハを約300nmの銅が残るように研磨した後、100μm/100μmの段差（ライン100μm/スペース100μmの段差、以下同様に略記する）を測定し行った。200nm以上の段差が残っている場合にはD、200～100nmでC、100～50nmでB、50nm未満でAとし

た。

【0073】

比較例1はDBSを添加していないスラリーであるが、パターンウエハを研磨した研磨速度とプランケットウエハを研磨した研磨速度比 P_{RR}/B_{RR} はほとんど1であった。実施例1～3では酸として乳酸を用い、界面活性剤としてDBSを用いた。いずれも P_{RR}/B_{RR} は1.3以上であった。段差緩和性はDBSを添加していない比較例1よりも、DBSを添加し P_{RR}/B_{RR} が高い実施例1～3の方が段差緩和性が高かった。また、DBSの添加量は0.05%までであれば多いほうが P_{RR}/B_{RR} が高く、段差緩和性が高くなる傾向にあった。また、酸を酢酸に代えても同様の傾向があった。(実施例4)

【0074】

実施例5～10はアゾール基が3個以上有する化合物としてVPIを添加した。実施例6～9は P_{RR}/B_{RR} は著しく大きくなり、段差緩和性も著しく向上した。特に、実施例8及び9では、銅残膜約300nmからほとんど削れなくなった。100 μ m/100 μ mの段差は完全になくなるとともに、その他のパターンでも全く段差が確認されなかった。 P_{RR}/B_{RR} が大きなスラリーでは段差緩和性が著しく高いことが分かった。

【0075】

【表2】

表2

実施例 比較例	組成	研磨圧	B_{RR}	P_{RR}	P_{RR}/B_{RR}	段差緩和性
実施例1	組成1	30KPa	50 nm/min	170 nm/min	3.40	B
実施例2	組成2	30KPa	450 nm/min	590 nm/min	1.31	B～C
実施例3	組成3	30KPa	40 nm/min	130 nm/min	3.25	B
実施例4	組成4	30KPa	400 nm/min	520 nm/min	1.30	B
比較例1	組成5	30KPa	510 nm/min	590 nm/min	1.15	B～C
実施例5	組成6	15KPa	430 nm/min	435 nm/min	1.01	A
実施例6	組成7	15KPa	70 nm/min	440 nm/min	6.29	A
実施例7	組成8	15KPa	40 nm/min	380 nm/min	9.50	A
実施例8	組成9	15KPa	60 nm/min	305 nm/min	5.08	A
実施例9	組成10	15KPa	60 nm/min	360 nm/min	6.00	A

【0076】

実施例10～12:

酸、アミノ酸、酸化剤、界面活性剤、防食材、アゾールおよび砥粒を表3のように添加し、アルカリでpHを調整した。表3以外の添加物は水であり、添加量は質量%で示した。ウエハは8インチウエハ(セマテック854相当品)を用いた。

【0077】

ここで、DBSはドデシルベンゼンスルホン酸、BTAはベンゾトリアゾール、VPIはビニルイミダゾール/ビニルピロリドンの1:1共重合体(分子量5000)、コロイダルシリカは粒子径70~80nmのものを用了。

【0078】

【表3】

表3

組成	酸	アミノ酸	酸化剤	界面活性剤	アゾール	防食材	アルカリ	砥粒	pH
組成11	蔞酸 0.5%		H ₂ O ₂ 0.5%	DBS 0.070 % POE 0.030 %	VPI 0.050 %		アンモニア 0.33%	コロイダル シリカ 0.5%	9.3

【0079】

研磨結果を表4に示す。ディッシング評価はパターンウエハを約300nmの銅が残るように研磨した時の研磨速度を基準にし、初期銅膜厚に対して50%オーバーポリッシュした時の100μm/100μmの段差をディッシングとして評価した。実施例10では界面活性剤としてDBSのほかにPOEを添加し、防食材は添加しなかった。段差緩和性が著しく高く、これはPRR/BRRが高かったためと考えられる。また、100μm/100μmのディッシングは50~60nmと小さかった。本発明のPRR/BRRが高いスラリーは図4に示すように、段差がある研磨初期では研磨速度が高く、段差がなくなってくるとBRRに近づいてくる。そのため、段差緩和性が高くなるとともにバリや膜が現れたときに研磨速度が小さくディッシングが小さくなるものと考えている。

【0080】

また、PRRとBRRが著しく異なってくるのは、非プレストニアタイプの圧力依存性でないことは実施例10~12までの結果から明らかである。

【0081】

【表4】

表4

実施例 比較例	組成	研磨圧	B _{RR}	P _{RR}	P _{RR} / B _{RR}	段差緩 和性	ディッシ ング
実施例10	組成10	14KPa	130 nm/min	550 nm/min	4.23	A	50~60nm
実施例11	組成10	10KPa	110 nm/min	450 nm/min	4.09	A	40~60nm
実施例12	組成10	20KPa	140 nm/min	630 nm/min	4.50	A	70~80nm

【0082】

実施例12~14、比較例2:

組成3、10、6及び5を用いて4×4cmパターンウエハを約300nmだけ研磨し

、触診式段差測定器で $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ を測定した。凸部の銅の角を観察した。その結果を表5及び図5に示す。

【0083】

比較例2ではやや角がとれていたが、実施例12、13及び14では大きく角がとれ丸くなっていた。このことは実施例3及び10では P_{RR}/B_{RR} が大きく段差緩和性が高いことと関係しているものと考えられる。即ち、角があるところが優先的に研磨され P_{RR} が高くなり、 B_{RR} は角がないために研磨速度は遅くなる。しかし、角があるところが優先的に研磨されると P_{RR}/B_{RR} が大きくなるとは必ずしも言えない。同じ組成6を用いた実施例14と実施例5の結果を比較すると、実施例14では角が優先的に研磨されているが、実施例5では P_{RR}/B_{RR} は小さく段差緩和性は高くなる。

【0084】

【表5】

表5

実施例 比較例	組成	研磨圧	角の様子
実施例12	組成3	20KPa	大きく角がとれ滑らかになっていた。
実施例13	組成10	20KPa	角はとれ丸くなっていた。
実施例14	組成6	20KPa	角はとれ丸くなっていた。
比較例2	組成5	20KPa	やや角がとれていた。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】金属膜の平坦化方法Aを示す。

【図2】金属膜の平坦化方法Bを示す。

【図3】金属膜の平坦化方法Cを示す。

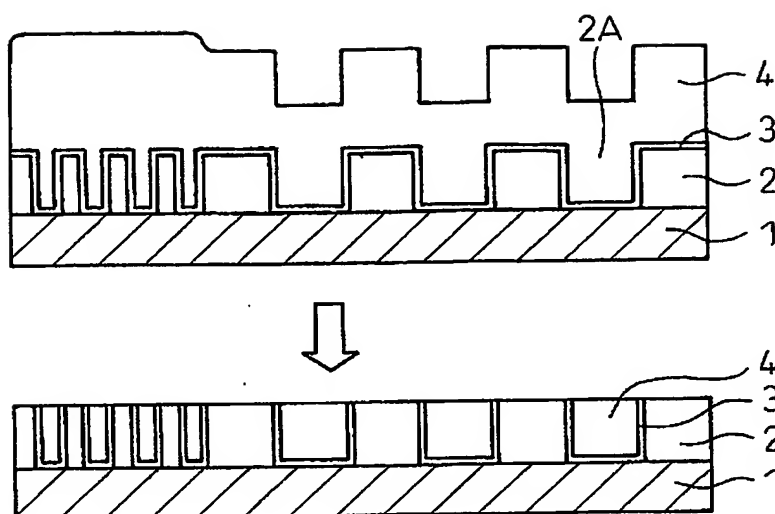
【図4】実施例における銅パターンの研磨速度の時間変化を示す。

【図5】実施例12～14及び比較例2のパターンウエハを研磨し、凸部の銅の角を観察した結果を示す。

【書類名】 図面
【図 1】

図 1

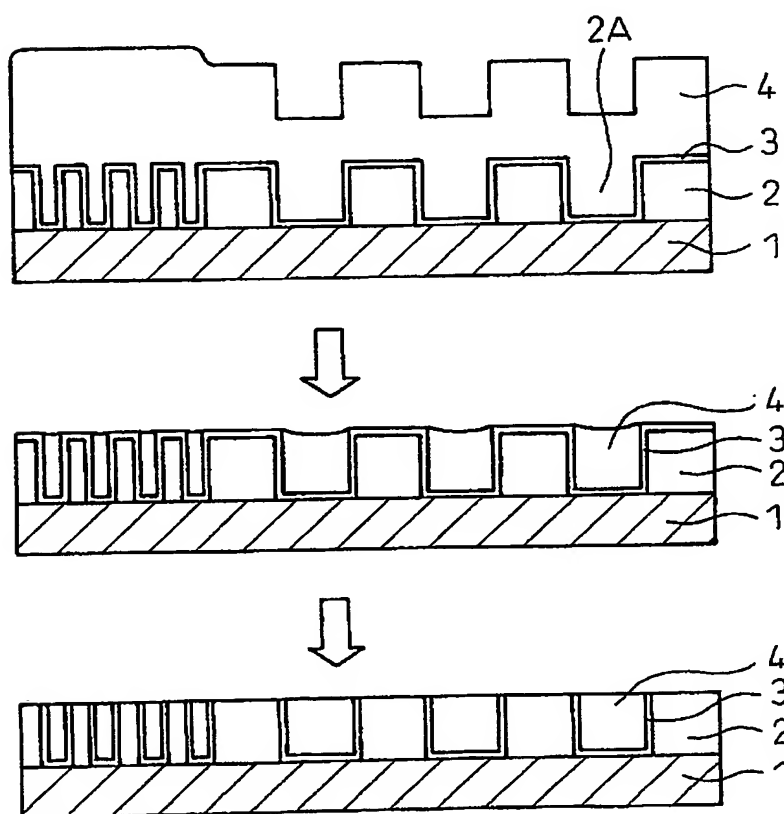
(A)



【図 2】

図 2

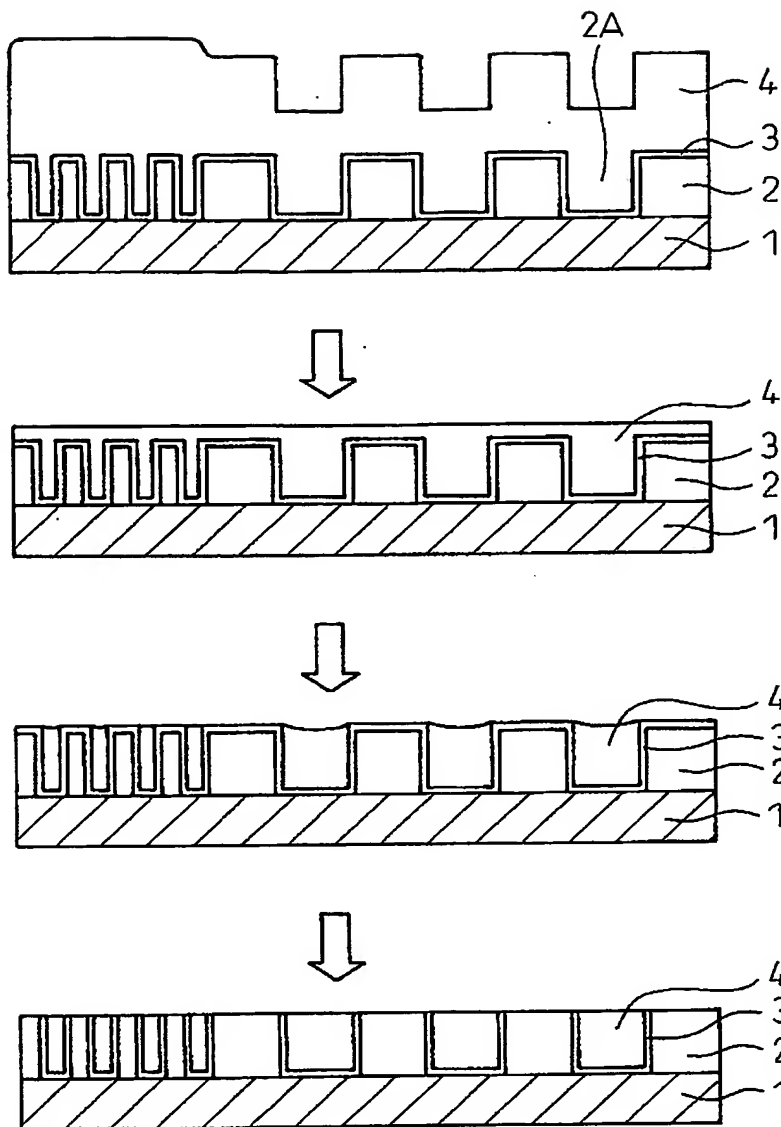
(B)



【図 3】

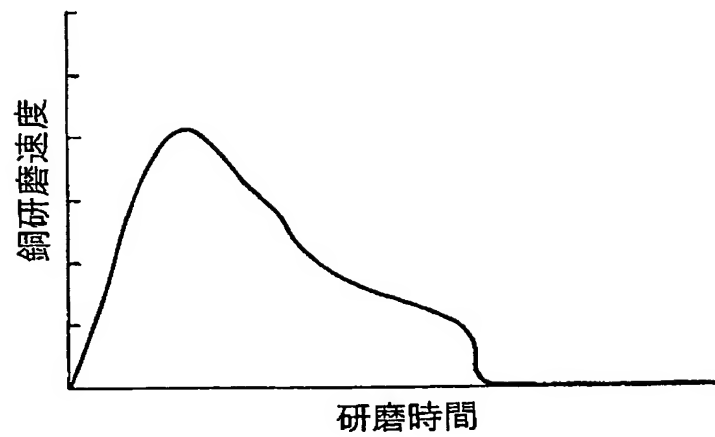
図 3

(C)



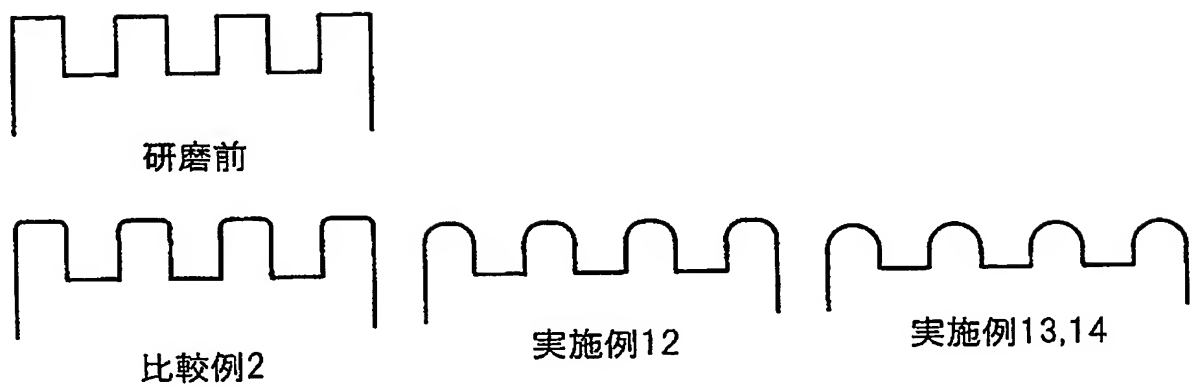
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディッシングを抑制するために金属膜の段差緩和性を向上し高速に研磨できる研磨組成物を提供すると共にこの研磨組成物を用いた金属膜の研磨方法、およびこの研磨組成物で平坦化する工程を含む基板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 凹部を有する基板上に凹部を覆うように埋め込まれた金属膜、または凹部を有する基板上にバリや金属膜を形成し、凹部を覆うように埋め込まれた金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (P_{RR}) と、平坦なブランケット金属膜を研磨する金属膜研磨速度 (B_{RR}) の比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物。特に、エッチャント、酸化剤、界面活性剤、研磨剤を含有し、比 (P_{RR}/B_{RR}) が 1.3 以上である研磨組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 3 5 3 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017318

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-135358
Filing date: 30 April 2004 (30.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.